

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/007162

International filing date: 13 April 2005 (13.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-328986
Filing date: 12 November 2004 (12.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

28. 4. 2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年11月12日
Date of Application:

出願番号 特願2004-328986
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

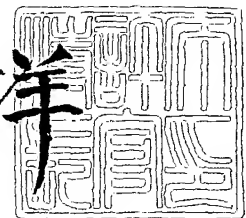
JP2004-328986

出願人 旭化成ケミカルズ株式会社
Applicant(s):

2005年 4月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2005-303256

【書類名】 特許願
【整理番号】 X1041227
【提出日】 平成16年11月12日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 67/00
C08L 77/00

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成ケミカルズ株式会社内
【氏名】 寺田 和範

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成ケミカルズ株式会社内
【氏名】 三好 貴章

【特許出願人】
【識別番号】 303046314
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】 藤原 健嗣

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004-118708
【出願日】 平成16年 4月14日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 228095
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル及び導電性炭素系フィラーからなることを特徴とする導電用樹脂組成物。

【請求項 2】

ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートから選ばれる 1 種以上である請求項 1 に記載の導電用樹脂組成物。

【請求項 3】

導電性炭素系フィラーが、導電性カーボンブラック、カーボンフィブリル及びカーボンファイバーから選ばれる 1 種以上である請求項 1 または 2 のいずれかに記載の導電用樹脂組成物。

【請求項 4】

ポリアミドが連続相を形成し、ポリフェニレンエーテル及びポリエステルが分散相を形成してなる請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の導電用樹脂組成物。

【請求項 5】

ポリフェニレンエーテルが、ポリ(2, 6-ジメチルー 1, 4-フェニレンエーテル)及び/又は 2, 6-ジメチルフェノールと 2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の導電用樹脂組成物。

【請求項 6】

ポリエステルの配合量が、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの合計量 100 重量部に対し、0.1 ～ 50 重量部である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の導電用樹脂組成物。

【請求項 7】

導電性炭素系フィラーの量が、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステルの合計 100 重量部に対して、0.3 ～ 3 重量部である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の導電用樹脂組成物。

【請求項 8】

導電性炭素系フィラーが、ポリエステル及びポリアミドから選ばれる 1 種以上に予め配合されたマスターペレットの形態で添加されてなる請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の導電用樹脂組成物。

【請求項 9】

エラストマーを更に含む請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

エラストマーが、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックからなるブロック共重合体の水素添加物である請求項 9 に記載の導電用樹脂組成物。

【請求項 11】

タルク、クレイ、ウォラストナイト、酸化チタンから選ばれる 1 種以上の無機フィラーを更に含む請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の導電用樹脂組成物。

【請求項 12】

導電性炭素系フィラー及びポリエステルよりなるポリアミド/ポリフェニレンエーテルからなる導電用樹脂組成物マスターペレット。

【請求項 13】

ポリアミドを更に含む請求項 12 に記載のマスターペレット。

【請求項 14】

請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の導電用樹脂組成物からなる射出成形体。

【書類名】明細書

【発明の名称】導電用樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性に優れた樹脂組成物、ポリアミド／ポリフェニレンエーテル系からなる導電用樹脂組成物マスターペレット、及び該樹脂組成物からなる成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリフェニレンエーテルは機械的性質・電気的性質及び耐熱性が優れており、しかも寸法安定性に優れるため幅広い用途で使用されているが、単独では成形加工性に劣っており、これを改良するためにポリアミドを配合する技術が提案され、現在では非常に多種多様な用途に使用される材料となっている。

最近になって、ポリアミド－ポリフェニレンエーテルアロイに導電性を付与し、静電塗装可能な自動車の外装材（フェンダー・ドアパネル等）への用途展開が急速に進んでいる。

自動車の外装材料へ要求される特性としては、静電塗装可能なレベルの導電性・衝撃強度・耐熱性・流動性等、種々の特性が挙げられる。

【0003】

ポリアミド－ポリフェニレンエーテルアロイへ導電性を付与する技術としては、例えば、カーボンブラックを配合することにより、表面抵抗値を低下させることができるとの記載がある（例えば、特許文献1参照。）。その他、相溶化されたポリアミド－ポリフェニレンエーテルベース樹脂に導電性カーボンブラックを配合し、アイゾッド衝撃強度が 15 kJ/m^2 より大きく、体積固有抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ より小さい樹脂組成物及びその製法（例えば、特許文献2及び3参照。）、ポリフェニレンエーテル、エチレン性不飽和構造単位を持つ衝撃改良材、相溶化剤、2種以上のポリアミド及び導電性カーボンブラックまたはカーボンフィブリルよりなり、体積抵抗値やアイゾッド衝撃強度等が特定範囲内の樹脂組成物（例えば、特許文献4～6参照。）、更には、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、特定量の相溶化剤、特定量の導電性カーボンブラックまたはカーボンフィブリルからなり体積抵抗率が $100 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の樹脂組成物（例えば、特許文献7参照。）、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、タルク、カーボンフィブリルからなる樹脂組成物（例えば、特許文献8及び9参照。）、ポリアミドとカーボンフィブリルを、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、衝撃改良材からなる第1混合物へ供給してなる樹脂組成物（例えば、特許文献10参照。）、L/Dが特定値以下より小さい押出機を用いて、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、カーボンブラックコンセントレートからなる樹脂組成物を得るための製法（例えば、特許文献11参照。）、ポリフェニレンエーテル共重合体、ポリアミド、導電性フィラーからなる樹脂組成物（例えば、特許文献12参照。）等が挙げられる。

【0004】

また、有機ポリマーマトリックスに、導電性充填材とともに有機イオン種を更に添加して導電性を向上させる技術も開示されている（例えば、特許文献13参照。）。

その他、導電用炭素系フィラーをポリフェニレンエーテル中に存在させる技術（例えば、特許文献14参照。）、2種の熱可塑性樹脂が海－島構造を呈する樹脂組成物の海相に導電性カーボンブラック、島相に導電性カーボンブラックまたは中空炭素フィブリルを存在させる技術（例えば、特許文献15参照。）等も開示されている。

しかし、これらの技術では、静電塗装可能な程の導電性を付与するためには、カーボンブラックなどの導電性フィラーを多量に配合する必要がある、結果的に流動性が低下するという問題点が従来より指摘されていた。

更に最近の傾向として、自動車外装部品の大型化や形状の複雑化に伴い、高流動化が求められるようになってきている。このような課題に対して、従来の技術で得られる組成物では、流動性と導電性を両立させることは困難となっているのが実情であった。

【0005】

- 【特許文献1】 特開平2-201811号公報
- 【特許文献2】 米国特許5741846号明細書
- 【特許文献3】 米国特許5977240号明細書
- 【特許文献4】 米国特許5843340号明細書
- 【特許文献5】 米国特許6171523号明細書
- 【特許文献6】 米国特許6352654号明細書
- 【特許文献7】 米国特許6221283号明細書
- 【特許文献8】 米国特許6469093号明細書
- 【特許文献9】 米国公開特許2002/0183435号明細書
- 【特許文献10】 米国特許6486255号公報
- 【特許文献11】 米国公開特許2002/0149006号明細書
- 【特許文献12】 米国公開特許2003/0092824号明細書
- 【特許文献13】 特表2004-513216号明細書
- 【特許文献14】 国際公開第01/81473号パンフレット
- 【特許文献15】 特開2003-96317号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、上述した技術では達成し得なかった、高い流動性と優れた導電性を両立する組成物を提供することである。詳しくは、導電性炭素系フィラーの添加量を大幅に削減しつつ優れた導電性を達成し、流動性に優れ、更には表面光沢にも優れる導電用樹脂組成物及び該樹脂組成物からなる成形体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル及び導電性炭素系フィラーからなる導電用樹脂組成物が、これら特性に優れた樹脂組成物及び成形体を得るために有効であることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明はポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル及び導電性炭素系フィラーからなる導電用樹脂組成物、及びその成形体に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明は、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル及び導電性炭素系フィラーを配合することで、より少ない導電性炭素系フィラー添加量で優れた導電性を発現することができ、流動性に優れ、かつ表面光沢に優れる導電用樹脂組成物及び該樹脂組成物からなる成形体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

次に本発明で使用するのことができる各成分について詳しく述べる。

本発明で使用するのことができるポリアミドの種類としては、ポリマー中のくり返し構造単位中にアミド結合 $\{-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\}$ を有するものであれば、いずれも使用することができる。

一般にポリアミドは、ラクタム類の開環重合、ジアミンとジカルボン酸の重縮合、アミノカルボン酸の重縮合などによって得られるが、これらに限定されるものではない。

上記ジアミンとしては大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジアミンが挙げられ、具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメ

チルシクロヘキサン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミンが挙げられる。

【0010】

ジカルボン酸としては、大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジカルボン酸が挙げられ、具体例としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 1, 3-トリデカン二酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。

ラクタム類としては、具体的には ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、 ω -ラウロラクタムなどが挙げられる。

また、アミノカルボン酸としては、具体的には ϵ -アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、13-アミノトリデカン酸などが挙げられる。

【0011】

本発明においては、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、 ω -アミノカルボン酸は、単独あるいは二種以上の混合物にして重縮合を行って得られる共重合ポリアミド類はいずれも使用することができる。

また、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、 ω -アミノカルボン酸を重合反応機内で低分子量のオリゴマーの段階まで重合し、押出機等で高分子量化したものも好適に使用することができる。

本発明に用いるポリアミド樹脂の重合方法は特に限定されず、熔融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重合、および、これらを組み合わせた方法のいずれでもよい。これらの中では、熔融重合がより好ましく用いられる。

【0012】

特に本発明で有用に用いることのできるポリアミド樹脂としては、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド4, 6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6, 10、ポリアミド6, 12、ポリアミド6/6, 6、ポリアミド6/6, 12、ポリアミドMXD (*m*-キシリレンジアミン)、6、ポリアミド6, T、ポリアミド6, I、ポリアミド6/6, T、ポリアミド6/6, I、ポリアミド6, 6/6, T、ポリアミド6, 6/6, I、ポリアミド6/6, T/6, I、ポリアミド6, 6/6, T/6, I、ポリアミド6/12/6, T、ポリアミド6, 6/12/6, T、ポリアミド6/12/6, I、ポリアミド6, 6/12/6, Iなどが挙げられ、複数のポリアミドを押出機等で共重合化したポリアミド類も使用することができる。好ましいポリアミドは、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6/6, 6及び、それらの混合物であり、最も好ましくはポリアミド6、ポリアミド6, 6、又はそれらの混合物である。

【0013】

本発明の各種樹脂組成物に使用可能なポリアミドの好ましい粘度範囲は、ISO307に従い96%硫酸中で測定した粘度数が90~130 ml/gの範囲である。より好ましくは100~125 ml/gの範囲である。

本発明においては上記した範囲外の粘度数を持つポリアミドの混合物であっても、その混合物の粘度数が上記した範囲内に入っていれば好ましく使用可能である。例えば、粘度数150 ml/gのポリアミドと粘度数80 ml/gのポリアミドの混合物、粘度数120 ml/gのポリアミドと粘度数115 ml/gのポリアミドの混合物等が挙げられる。

これら混合物の粘度数が上記範囲内に有るか否かは、混合する重量比で96%硫酸に溶解して、ISO307に従い粘度数を測定することで確認することができる。

【0014】

ポリアミド混合物のなかで特に好ましい混合形態は、各々のポリアミドが粘度数90~130 ml/gの範囲内にあり、かつ粘度数の異なるポリアミドの混合物である。

ポリアミドは末端基として一般にアミノ基、カルボキシル基を有しているが、これらの好ましい比はアミノ基/カルボキシル基濃度比で、9/1~1/9であり、より好ましくは8/2~1/9、更に好ましくは6/4~1/9である。

また、末端のアミノ基の濃度としては少なくとも $1 \times 10^5 \text{ mol/g}$ 以上であることが好ましい。更に好ましくは 1×10^5 以上、 $4 \times 10^5 \text{ mol/g}$ 以下である。

末端のカルボキシル基の濃度としては少なくとも $9 \times 10^5 \text{ mol/g}$ 以上であることが好ましい。更に好ましくは 9×10^5 以上、 $13 \times 10^5 \text{ mol/g}$ 以下である。

【0015】

これらポリアミド樹脂の末端基の調整方法は、当業者には明らかであるような公知の方法を用いることができる。例えばポリアミド樹脂の重合時に所定の末端濃度となるようにジアミン化合物、モノアミン化合物、ジカルボン酸化合物、モノカルボン酸化合物などから選ばれる1種以上を添加する方法が挙げられる。

また、本発明においては、ポリアミド樹脂の耐熱安定性を向上させる目的で公知となっている特開平1-163262号公報に記載されてあるような金属系安定剤も、問題なく使用することができる。

これら金属系安定剤の中で特に好ましく使用することのできるものとしては、CuI、CuCl₂、酢酸銅、ステアリン酸セリウム等が挙げられる。また、ヨウ化カリウム、臭化カリウム等に代表されるアルキル金属のハロゲン化塩も好適に使用することができる。これらは、もちろん併用添加しても構わない。

【0016】

金属系安定剤および、又はアルキル金属のハロゲン化塩の好ましい配合量は、合計量としてポリアミド樹脂の100重量部に対して、0.001~1重量部である。

また、本発明においては、上述した金属系安定剤の他に、公知の有機安定剤も問題なく使用することができる。有機安定剤の例としては、イルガノックス1098等に代表されるヒンダードフェノール系酸化防止剤、イルガフォス168等に代表されるリン系加工熱安定剤、HP-136に代表されるラクトン系加工熱安定剤、イオウ系耐熱安定剤、ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられる。

これら有機安定剤の中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系加工熱安定剤、もしくはその併用がより好ましい。

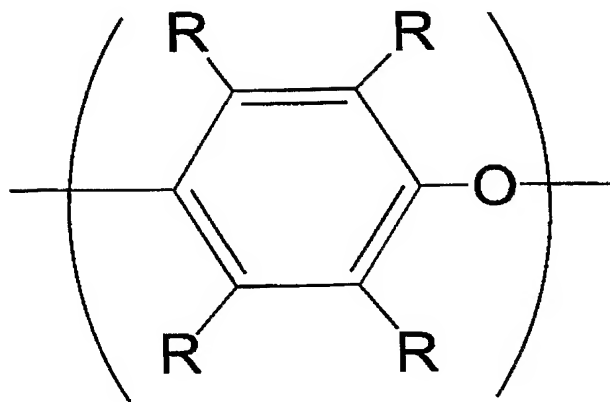
これら有機安定剤の好ましい配合量は、ポリアミド樹脂の100重量部に対して、0.001~1重量部である。

さらに、上記の他にポリアミドに添加することが可能な公知の添加剤等もポリアミド100重量部に対して10重量部未満の量で添加してもかまわない。

本発明で使用できるポリフェニレンエーテルとは、式(1)の構造単位からなる、ホモ重合体及び/または共重合体である。

【0017】

【化1】



【0018】

【式中、Oは酸素原子、Rは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハ

ロ炭化水素オキシ（但し、少なくとも 2 個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている）を表わす。]

【0019】

本発明のポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、例えば、ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-6-エチル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-6-フェニル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2，6-ジクロロ-1，4-フェニレンエーテル）等が挙げられ、さらに 2，6-ジメチルフェノールと他のフェノール類との共重合体（例えば、特公昭 52-17880 号公報に記載されてあるような 2，3，6-トリメチルフェノールとの共重合体や 2-メチル-6-ブチルフェノールとの共重合体）のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。ポリフェニレンエーテルとして 2，6-ジメチルフェノールと 2，3，6-トリメチルフェノールとの共重合体を使用する場合の各単量体ユニットの比率は、ポリフェニレンエーテル共重合体全量を 100 重量%としたときに、約 80～約 90 重量%の 2，6-ジメチルフェノールと、約 10～約 20 重量%の 2，3，6-トリメチルフェノールからなる共重合体が特に好ましい。

【0020】

これらの中でも特に好ましいポリフェニレンエーテルとしては、ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル）、2，6-ジメチルフェノールと 2，3，6-トリメチルフェノールとの共重合体、またはこれらの混合物である。

本発明で用いるポリフェニレンエーテルの製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第 3306874 号明細書、同第 3306875 号明細書、同第 3257357 号明細書及び同第 3257358 号明細書、特開昭 50-51197 号公報、特公昭 52-17880 号公報及び同 63-152628 号公報等に記載された製造方法等が挙げられる。

【0021】

本発明で使用することのできるポリフェニレンエーテルの還元粘度（ η_{sp}/c ：0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定）は、0.15～0.70 dl/g の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは 0.20～0.60 dl/g の範囲、より好ましくは 0.40～0.55 dl/g の範囲である。

本発明においては、2 種以上の還元粘度の異なるポリフェニレンエーテルをブレンドしたものであっても構わない。例えば、還元粘度 0.45 dl/g 以下のポリフェニレンエーテルと還元粘度 0.50 dl/g 以上のポリフェニレンエーテルの混合物、還元粘度 0.40 dl/g 以下の低分子量ポリフェニレンエーテルと還元粘度 0.50 dl/g 以上のポリフェニレンエーテルの混合物等が挙げられるが、もちろん、これらに限定されることはない。

【0022】

また、本発明で使用できるポリフェニレンエーテルは、全部又は一部が変性されたポリフェニレンエーテルであっても構わない。

ここでいう変性されたポリフェニレンエーテルとは、分子構造内に少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも 1 個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する、少なくとも 1 種の変性化合物で変性されたポリフェニレンエーテルを指す。

該変性されたポリフェニレンエーテルの製法としては、（1）ラジカル開始剤の存在下、非存在下で 100℃以上、ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の範囲の温度でポリフェニレンエーテルを溶融させることなく変性化合物と反応させる方法、（2）ラジカル開始剤の存在下、非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度以上 360℃以下の範囲の温度で変性化合物と溶融混練し反応させる方法、（3）ラジカル開始剤の存在下、非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の温度で、ポリフェニレンエーテルと変性化合物を溶液中で反応させる方法等が挙げられ、これらいずれの方法でも構わないが、（1）及び、（2）の方法が好ましい。

【0023】

次に分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも1種の変性化合物について具体的に説明する。

分子内に炭素-炭素二重結合とカルボン酸基、酸無水物基を同時に有する変性化合物としては、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物などが挙げられる。特にフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が良好で、フマル酸、無水マレイン酸が特に好ましい。

また、これら不飽和ジカルボン酸のカルボキシル基の、1個または2個のカルボキシル基がエステルになっているものも使用可能である。

【0024】

分子内に炭素-炭素二重結合とグリシジル基を同時に有する変性化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、エポキシ化天然油脂等が挙げられる。

これらの中でグリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートが特に好ましい。

分子内に炭素-炭素二重結合と水酸基を同時に有する変性化合物としては、アリルアルコール、4-ペンテン-1-オール、1,4-ペンタジエン-3-オールなどの一般式 $C_n H_{2n-3} OH$ (n は正の整数)の不飽和アルコール、一般式 $C_n H_{2n-5} OH$ 、 $C_n H_{2n-7} OH$ (n は正の整数)等の不飽和アルコール等が挙げられる。

【0025】

上述した変性化合物は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の変性化合物の添加量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、更に好ましくは0.3~5重量部である。

ラジカル開始剤を用いて変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の好ましいラジカル開始剤の量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.001~1重量部である。

【0026】

また、変性されたポリフェニレンエーテル中の変性化合物の付加率は、0.01~5重量%が好ましい。より好ましくは0.1~3重量%である。

該変性されたポリフェニレンエーテル中には、未反応の変性化合物及び/または、変性化合物の重合体が残存していても構わない。

また、ポリフェニレンエーテルの安定化の為に公知となっている各種安定剤も好適に使用することができる。安定剤の例としては、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の金属系安定剤、ヒンダードフェノール系安定剤、リン系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤等の有機安定剤であり、これらの好ましい配合量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して5重量部未満である。

【0027】

更に、ポリフェニレンエーテルに添加することが可能な公知の添加剤等もポリフェニレンエーテル100重量部に対して10重量部未満の量で添加しても構わない。

本発明において、公知のポリアミドとポリフェニレンエーテルの相溶化剤を添加することが可能である。

相溶化剤を使用する主な目的は、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル混合物の物理的性質を改良することである。本発明で使用できる相溶化剤とは、ポリフェニレンエーテル、ポリアミドまたはこれら両者と相互作用する多官能性の化合物を指すものである。この相互作用は化学的(たとえばグラフト化)であっても、または物理的(たとえば分散相の表面特性の変化)であってもよい。

いずれにしても得られるポリアミド-ポリフェニレンエーテル混合物は改良された相溶性を示す。

【0028】

本発明において使用することのできる相溶化剤の例としては、WO01/81473号明細書中に詳細に記載されており、これら公知の相溶化剤はすべて使用可能であり、併用使用も可能である。

これら、種々の相溶化剤の中でも、特に好適な相溶化剤の例としては、マレイン酸、無水マレイン酸、クエン酸が挙げられる。

本発明における相溶化剤の好ましい量は、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの混合物100重量部に対して0.01~10重量部であり、より好ましくは0.1~5重量部、最も好ましくは0.1~1重量%である。

本発明におけるポリアミドとポリフェニレンエーテルの配合比に特に制限はないが、ポリアミド/ポリフェニレンエーテルが30/70~80/20が好ましく、より好ましくは40/60~75/25、さらに好ましくは45/55~70/30である。

【0029】

本発明で使用することができるポリエステルとしては、例えば、ジカルボン酸又はその低級アルキルエステル、酸ハライド、酸無水物等の誘導体と、グリコール又は二価フェノールとを縮合させて得られる熱可塑性ポリエステルが挙げられる。このポリエステルの製造に適するジカルボン酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸類、テレフタル酸、イソフタル酸、p, p-ジカルボキシジフェニルスルホン、p-カルボキシフェノキシプロピオン酸、p-カルボキシフェノキシ酢酸、p-カルボキシフェノキシ酪酸、p-カルボキシフェノキシ吉草酸、2, 6-ナフタリンジカルボン酸、2, 7-ナフタリンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類又はこれらのカルボン酸の混合物が挙げられる。また、ポリエステルの製造に適するグリコールの具体例としては、炭素数2~12の直鎖アルキレングリコール、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブテングリコール、1, 6-ヘキセングリコール、1, 12-ドデカメチレングリコール等の脂肪族グリコール類、p-キシリレングリコール等の芳香族グリコール類、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式グリコール類が例示され、二価フェノールとしては、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、又はこれらの化合物のアルキル置換誘導体が挙げられる。

【0030】

ポリエステルの他の例としては、ラクTONの開環重合により得られるポリエステルも挙げられる。例えば、ポリピバロラクTON、ポリ(ε-カプロラクTON)等である。

更には、ポリエチレングリコールやポリテトラメチレングリコール等に代表される、ポリアルキレングリコール類をソフトセグメントとして含むポリエステル-ポリエーテル類のように、異種のセグメントを含んでいるポリエステルも使用することができる。

また、ポリエステルの更にその他の例としては、熔融状態で液晶を形成するポリマーとしてのポリエステルがある。これらの区分に入るポリエステルとしては、イーストマンコダック社のX7G、ダートコ社のXyday(ザイダー)、住友化学社のエコノール、セラニーズ社のベクトラ等が代表的な商品である。

【0031】

以上、挙げた種々のポリエステルの中でも、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)、ポリナフタレンテレフタレート(PEN)、ポリ(1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)(PCT)又は液晶性ポリエステル等が、本発明に好適なポリエステルである。中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレートが好適であり、ポリエチレンテレフタレートがもっとも好適である。

また、本発明で使用することができるポリエステルとしては、市場から回収されたポリエステルであっても構わない。特に、ポリエチレンテレフタレートについては、回収されたPETボトルから再生されたものを含んでも構わない。

【0032】

本発明におけるポリエステルの配合量としては、ポリエステルを配合する前の樹脂組成物に比べて導電性が向上するのに十分な量を配合することが好ましい。具体的には、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの合計100重量部に対して、0.1～50重量部であることが好ましく、より好ましくは0.1～30重量部、さらに好ましくは1～30重量部、もっとも好ましくは2.5～25重量部である。

次に、本発明において使用することができる導電性炭素系フィラーについて説明する。本発明で使用可能な導電性炭素系フィラーの具体例としては、導電性カーボンブラック、カーボンフィブリル（CNTとも、言う）、カーボンファイバー等が挙げられる。

【0033】

本発明で使用できる導電性カーボンブラックとしては、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が250ml/100g以上のものが好ましく、より好ましくはDBP吸油量が300ml/100g以上、更に好ましくは350ml/100g以上のカーボンブラックである。ここで言うDBP吸油量とは、ASTM D2414に定められた方法で測定した値である。

また、本発明で使用できる導電性カーボンブラックはBET表面積が200cm²/g以上のものが好ましく、更には400cm²/g以上のものがより好ましい。市販されているものを例示すると、ケッチェンブラックインターナショナルのケッチェンブラックECやケッチェンブラックEC-600JD等が挙げられる。

【0034】

本発明で使用できるカーボンフィブリルとしては、米国特許4663230号明細書、米国特許5165909号公報、米国特許5171560号公報、米国特許5578543号明細書、米国特許5589152号明細書、米国特許5650370号明細書、米国特許6235674号明細書等に記載されている繊維径が75nm未満で中空構造をした分岐の少ない炭素系繊維を言う。また、1μm以下のピッチでらせんが一周するコイル形状のものも含まれる。市販されているものとしては、ハイペリオンキャタリシスインターナショナル社から入手可能なカーボンフィブリル（BNフィブリル）を挙げることができる。

【0035】

本発明で使用できるカーボンファイバーとしては、ポリアクリロニトリル系カーボンファイバー、レーヨン系カーボンファイバー、リグニン系カーボンファイバー、ピッチ系カーボンファイバー等が挙げられる。これらを単独で使用しても構わないが、2種類以上を併用しても構わない。

本発明における導電性炭素系フィラーの好ましい添加量は、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステルの合計量100重量部に対して、0.3～3重量%の範囲である。より好ましくは、0.3～2重量%である。

これら導電性炭素系フィラーの添加方法に関して、特に制限はないが、溶融したポリアミド、ポリフェニレンエーテル及びポリエステルの混合物中に、直接添加して溶融混練する方法、ポリエステル及びポリアミドから選ばれる1種類以上に予め配合したマスターペレットの形態で添加する方法等が挙げられる。中でも、マスターペレットの形態で添加することが好ましい。

【0036】

導電性カーボンブラックのマスターペレットについては、導電性カーボンブラックを、ポリアミド中に予め配合したマスターペレットや、ポリエステル中に予め配合したマスターペレット、さらにはポリアミドとポリエステルの混合物に予め配合したマスターペレットが好ましい。

また、カーボンフィブリルのマスターペレットについても同様で、ポリアミド、ポリエステル、ポリアミドとポリエステルの混合物中に配合するマスターペレットが好ましく使用できる。中でも、ポリアミド中にカーボンフィブリルを配合したマスターペレットとしては、ハイペリオンキャタリストインターナショナル社から入手可能なポリアミド66/

カーボンフィブリルマスターペレット (商品名: Polyamide 66 with FibrilTM Nanotubes RMB4620-00: カーボンフィブリル量 20%) がある。

【0037】

これらマスターペレット中の導電性炭素系フィラーの量としては、マスターペレットを 100 重量%としたとき、導電性炭素系フィラーの量が 5～25 重量%である事が望ましい。

これらマスターペレットの製造方法の例としては、上流側に 1 箇所と下流側に 1 箇所以上の供給口を有する二軸押出機を使用して、上流側よりポリアミド及び/またはポリエステルを供給し、下流側より導電性炭素系フィラーを添加して溶融混練する製造方法が挙げられる。

また、これらマスターペレットを製造する際の加工機械の設定温度として特に制限はないが、240～350℃の範囲であることが好ましい。より好ましくは 240～300℃の範囲、更に好ましくは 240～280℃の範囲である。

【0038】

本発明においては必要に応じ、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステルの合計 100 重量部に対し、50 重量部未満の量のエラストマーを含んでも構わない。本発明で好適に使用できるエラストマーとしては、少なくとも 1 個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも 1 個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックからなるブロック共重合体が挙げられる。

本発明の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックにおける「主体とする」とは、当該ブロックにおいて、少なくとも 50 重量%以上が芳香族ビニル化合物であるブロックを指す。より好ましくは 70 重量%以上、更に好ましくは 80 重量%以上、最も好ましくは 90 重量%以上である。また、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックにおける「主体とする」に関しても同様で、少なくとも 50 重量%以上が共役ジエン化合物であるブロックを指す。より好ましくは 70 重量%以上、更に好ましくは 80 重量%以上、最も好ましくは 90 重量%以上である。

【0039】

この場合、例えば芳香族ビニル化合物ブロック中にランダムに少量の共役ジエン化合物もしくは他の化合物が結合されているブロックの場合であっても、該ブロックの 50 重量%が芳香族ビニル化合物より形成されていれば、芳香族ビニル化合物を主体とするブロック共重合体とみなす。また、共役ジエン化合物の場合においても同様である。

芳香族ビニル化合物の具体例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、これらから選ばれた 1 種以上の化合物が用いられるが、中でもスチレンが特に好ましい。

共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、1, 3-ペンタジエン等が挙げられ、これらから選ばれた 1 種以上の化合物が用いられるが、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。

【0040】

ブロック共重合体の共役ジエン化合物ブロック部分のマイクロ構造は 1, 2-ビニル含量もしくは 1, 2-ビニル含量と 3, 4-ビニル含量の合計量が 5～80%が好ましく、さらには 10～50%が好ましく、15～40%が最も好ましい。

本発明におけるブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック [A] と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック [B] が、A-B 型、A-B-A 型、A-B-A-B 型から選ばれる結合形式を有するブロック共重合体である事が好ましく、これらの混合物であっても構わない。これらの中でも A-B 型、A-B-A 型、これらの混合物がより好ましい。

【0041】

また、本発明で使用するこのできる芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体は、水素添加されたブロック共重合体であることがより好ましい。水素添加さ

れたブロック共重合体とは、上述の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体を水素添加処理することにより、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの脂肪族二重結合を0を越えて100%の範囲で制御したものをいう。該水素添加されたブロック共重合体の好ましい水素添加率は80%以上であり、最も好ましくは98%以上である。

これらブロック共重合体は水素添加されていないブロック共重合体と水素添加されたブロック共重合体の混合物としても問題なく使用可能である。

また、これら芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体は、本発明の趣旨に反しない限り、結合形式の異なるもの、芳香族ビニル化合物種の異なるもの、共役ジエン化合物種の異なるもの、1, 2-結合ビニル含有量もしくは1, 2-結合ビニル含有量と3, 4-結合ビニル含有量の異なるもの、芳香族ビニル化合物成分含有量の異なるもの、水素添加率の異なるもの等混合して用いても構わない。

【0042】

本発明に使用するブロック共重合体として、低分子量ブロック共重合体と高分子量ブロック共重合体との混合物であることが望ましい。具体的には、数平均分子量120, 000未満の低分子量ブロック共重合体と、数平均分子量120, 000以上の高分子量ブロック共重合体の混合物である。より好ましくは、数平均分子量120, 000未満の低分子量ブロック共重合体と、数平均分子量200, 000以上の高分子量ブロック共重合体の混合物である。

本発明でいう数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置 [GPC SYSTEM 21: 昭和電工 (株) 製] を用いて、紫外分光検出器 [UV-41: 昭和電工 (株) 製] で測定し、標準ポリスチレンで換算した数平均分子量のことを指す。測定条件は次のとおりである。

【0043】

(測定条件)

溶媒: クロロホルム

温度: 40℃

カラム: サンプル側 (K-G, K-800RL, K-800R)

リファレンス側 (K-805L×2本)

流量: 10ml/分

測定波長: 254nm

圧力: 15~17kg/cm²

【0044】

この時、重合時の触媒失活による低分子量成分が検出されることがあるが、その場合は分子量計算に低分子量成分は含めない。通常、計算された正しい分子量分布 (重量平均分子量/数平均分子量) は1.0~1.2の範囲内である。

これら低分子量ブロック共重合体と高分子量ブロック共重合体の重量比は、低分子量ブロック共重合体/高分子量ブロック共重合体=95/5~5/95である。好ましくは90/10~10/90である。

また、本発明において、低分子量ブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの含有量の好ましい範囲は、55重量%以上90重量%未満である。低分子量ブロック共重合体に、この範囲内の芳香族ビニル重合体ブロックを持つブロック共重合体を用いることにより、耐熱性を向上させることができるため、より好適に使用することができる。

【0045】

更に、低分子量ブロック共重合体を、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを55重量%以上90重量%未満の量で含有するブロック共重合体と、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを20重量%以上55重量%未満の量で含有するブロック共重合体との混合物としても構わない。

また、本発明で使用するブロック共重合体は、全部又は一部が変性されたブロック共重

合体であっても構わない。

ここでいう変性されたブロック共重合体とは、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する、少なくとも1種の変性化合物で変性されたブロック共重合体を指す。

【0046】

該変性されたブロック共重合体の製法としては、(1)ラジカル開始剤の存在下、非存在下でブロック共重合体の軟化点温度以上250℃以下の範囲の温度で変性化合物と熔融混練し反応させる方法、(2)ラジカル開始剤の存在下、非存在下でブロック共重合体の軟化点以下の温度で、ブロック共重合体と変性化合物を溶液中で反応させる方法、(3)ラジカル開始剤の存在下、非存在下でブロック共重合体の軟化点以下の温度で、ブロック共重合体と変性化合物を熔融させることなく反応させる方法等が挙げられ、これらいずれの方法でも構わないが、(1)の方法が好ましく、更には(1)の中でもラジカル開始剤存在下で行う方法が最も好ましい。

【0047】

ここでいう分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも1種の変性化合物とは、変性されたポリフェニレンエーテルで述べた変性化合物と同じものが使用できる。

また、本発明のブロック共重合体中には、パラフィンの主成分とするオイルをあらかじめ混合したものを用いても構わない。パラフィンを主成分とするオイルをあらかじめ混合する事により、樹脂組成物の加工性を向上させることができる。

この際の好ましいパラフィンを主成分とするオイルの量はブロック共重合体100重量部に対して、1〜70重量部である。70重量部以上混合すると取り扱い性に劣る。

【0048】

ここでいうパラフィンを主成分とするオイルとは、芳香環含有化合物、ナフテン環含有化合物及び、パラフィン系化合物の三者が組み合わさった重量平均分子量500〜10000の範囲の炭化水素系化合物の混合物であり、パラフィン系化合物の含有量が50重量%以上のものである。

より好ましくは、パラフィン系化合物が50〜90重量%、ナフテン環含有化合物が10〜40重量%、芳香環含有化合物が5重量%以下のものである。

これら、パラフィンを主成分とするオイルは市販されており、例えば出光興産(株)製のPW380等が挙げられる。

【0049】

本発明においては、無機充填材を添加しても構わない。本発明において使用できる無機充填材の例としては、ウォラストナイト、タルク、カオリン、ゾノトライト、酸化チタン、チタン酸カリウム、ガラス繊維等が挙げられ、中でもウォラストナイト、タルク、クレイ、酸化チタン、ガラス繊維が好ましく、より好ましくはウォラストナイト、タルクである。本発明で使用することができるウォラストナイトは、珪酸カルシウムを成分とする天然鉱物を精製、粉碎及び分級したものである。また、人工的に合成したものも使用可能である。ウォラストナイトの大きさとしては、平均粒子径2〜9 μm 、アスペクト比5〔ここでの平均粒子径は、Sedi graph 粒子径分析器(Micromeritics Instrument社製、モデル5100)を用いて、ウォラストナイト0.75gを0.05%Calgon溶液45mlに加え、超音波浴で充分分散させた後、測定し、算出された球相当の直径を示し、アスペクト比は、走査型電子顕微鏡により観察し撮影された写真を元に、少なくとも5000個のウォラストナイト粒子の直径及び長さを測定し、その加算平均値より算出〕以上のものが好ましく、より好ましくは平均粒子径3〜7 μm 、アスペクト比5以上のもの、さらに好ましくは平均粒子径3〜7 μm 、アスペクト比8以上のものである。

【0050】

また、ウォラストナイトは、平均粒子径 $2 \sim 9 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 5 以上のものと、平均粒子径 $2 \sim 9 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 5 未満のものを併用してもよい。好ましくは、平均粒子径 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 5 以上のものと平均粒子径 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 5 未満のものの併用、より好ましくは、平均粒子径 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 8 以上のものと平均粒子径 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 5 未満のものの併用である。これらアスペクト比の異なるものを併用する場合、アスペクト比の小さいものが、全ウォラストナイト 100 重量部に対して 50 重量部以下であることが好ましい。

さらに、本発明のウォラストナイトは 1000°C での加熱減量が 1.5 重量% 以下のものが好ましい。

【0051】

また、これらのウォラストナイトには、表面処理剤として、高級脂肪酸またはそのエステル、塩等の誘導体（例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸アミド、ステアリン酸エチルエステル等）やカップリング剤（例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系等）を必要により使用することができる。その使用量としてはウォラストナイトに対して 0.05～5 重量% であることが好ましい。

これらウォラストナイトの好ましい量比は、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル合計 100 重量部に対して 2～80 重量部である。より好ましくは 2～70 重量部であり、さらに好ましくは 5～60 重量部である。

【0052】

本発明で使用することができるタルクは、珪酸マグネシウムを成分とする天然鉱物を精製、粉碎及び分級したものである。これらのタルクの大きさとしては、平均粒子径 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ のものが好ましい。

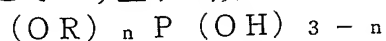
また、これらのタルクには、表面処理剤として、高級脂肪酸またはそのエステル、塩等の誘導体（例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸アミド、ステアリン酸エチルエステル等）やカップリング剤（例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系等）を必要により使用することができる。その使用量としてはタルクに対して 0.05～5 重量% であることが好ましい。これらタルクの好ましい量比は、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステルの合計 100 重量部に対して 2～80 重量部である。より好ましくは 2～70 重量部であり、さらに好ましくは 5～60 重量部である。

【0053】

また、本発明においては、ポリアミドとポリエステルの相溶化剤及びポリエステルとポリフェニレンエーテルの相溶化剤から選ばれる 1 種以上を更に含んでも構わない。

ポリアミドとポリエステルの相溶化剤としては、例えば亜リン酸エステル化合物、亜リン酸金属塩またはリン酸金属塩等から選ばれる 1 種以上を挙げることができる。この中で、リン酸金属塩のみを用いた場合には、色調が悪化したり熱時剛性が低下したりする傾向にあるので注意が必要である。

ここでいう亜リン酸エステル化合物とは、下記一般式で示される。



[ここで、R はアルキル基、フェニル基、あるいはそれらの基の一部が炭化水素基などで置換された置換基アルキル基を表し、n は 1、2 あるいは 3 を表す。また、(RO) 基は、同じでも異なってもよい。R として、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、ステアリル基、オレイル基などの脂肪族基、フェニル基、ビフェニル基などの芳香族基、あるいはヒドロキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、ノニル基、メトキシ基、エトキシ基などの置換基を有する芳香族基などを挙げることができる。]

【0054】

好ましい亜リン酸エステル化合物としては、例えば亜リン酸エチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリオクチル、亜リン酸トリブトキシエチル、亜リン酸トリス（2-エチルヘキシル）、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニルクレジル、亜リン酸トリクレジル、亜リン酸ビフェニル、亜リン酸トリス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）、亜リン酸トリス（1, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル）、亜リン酸トリス（ジメチルフェニル）、亜リン酸トリス（イソプロピルフェニル）、亜リン酸オクチルジフェニル、またはこれらの混合物を挙げることができる。

【0055】

亜リン酸エステル化合物の好ましい配合量は、ポリアミドとポリエステル合計 100 重量部に対して、0.05～10 重量部である。より好ましくは 0.1～5 重量部であり、最も好ましくは 0.5～2.5 重量部である。

次に、ここでいう亜リン酸金属塩とは、亜リン酸、次亜リン酸と元素周期律表の 1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13 族元素およびスズ、鉛などとの金属塩である。なお、これら亜リン酸金属塩は、もちろん単独で用いても良いし 2 種以上組み合わせ用いても良い。

これらの中でも好ましいのが次亜リン酸金属塩であり、最も好ましいのが次亜リン酸ナトリウム ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、次亜リン酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$) あるいはこれらの混合物である。

【0056】

上記亜リン酸金属塩の含有量は、ポリアミドとポリエステル合計 100 重量部に対して、0.05～10 重量部とすることが好ましく、より好ましくは 0.1～5 重量部であり、最も好ましくは 0.5～2.5 重量部である。

また、それぞれの組成物中における存在状態には特に制限はなく、例えば、亜リン酸エステルあるいは亜リン酸金属塩のまま存在しても良く、またリン酸エステルあるいはリン酸金属塩として存在しても良いし、これらが混在した状態であっても良い。また、亜リン酸エステル化合物あるいは亜リン酸金属塩が加水分解した状態、例えば亜リン酸、リン酸などの状態で存在しても構わない。

【0057】

本発明におけるポリエステルとポリフェニレンエーテルの相溶化剤の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリル酸、メチルメタクリル酸、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸といった炭素-炭素二重結合または三重結合とポリエステルと反応する官能基を同時に有する化合物、グリシジルメタクリレートとポリスチレンの共重合体、アクリル酸とポリスチレンの共重合体といったポリエステルと反応する官能基を有するスチレン系樹脂、及びイソシアネート系化合物、オキサゾリン環含有化合物、トリフェニルフォスフィンといったポリフェニレンエーテルとポリエステルの相溶化剤として公知のものはすべて使用可能である。

【0058】

これらポリフェニレンエーテルとポリエステルの相溶化剤の好ましい量は、ポリフェニレンエーテルとポリエステルの合計 100 重量部に対して、0.1～20 重量部である。より好ましくは 0.5～10 重量部、更に好ましくは 1.0～5 重量部である。

これら相溶化剤の添加方法に特に制限はない。一例を挙げると、マスターペレットを製造する際に、ポリエステルとともに添加する方法、導電性炭素系フィラーとともに添加する方法が挙げられ、樹脂組成物を製造する際に、ポリフェニレンエーテルとともに添加する方法、ポリエステルマスターペレットとともに添加する方法、ポリアミドとともに添加する方法、その他の成分（無機フィラー等）を添加する際は、他の成分とともに添加する方法等が挙げられる。

【0059】

また、本発明では、スチレン系熱可塑性樹脂をポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル合計 100 重量部に対し、50 重量部未満の量であれば配合しても構わない。

本発明でいうスチレン系熱可塑性樹脂とは、ホモポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン (HIPS)、スチレン-アクリロニトリル共重合体 (AS 樹脂)、スチレン-ゴム質重合体-アクリロニトリル共重合体 (ABS 樹脂) 等が挙げられる。

本発明では、更にグリシジルメタクリレート基を含有する共重合体を添加しても構わない。具体例としては、エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン/メチルアクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体、ポリスチレン/エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

【0060】

本発明では、上記した成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて付加的成分を添加しても構わない。

付加的成分の例を以下に挙げる。

無機充填材と樹脂との親和性を高める為の公知の密着改良剤、難燃剤 (ハロゲン化された樹脂、シリコン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、有機燐酸エステル化合物、ポリ燐酸アンモニウム、赤燐など)、滴下防止効果を示すフッ素系ポリマー、可塑剤 (オイル、低分子量ポリオレフィン、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等) 及び、三酸化アンチモン等の難燃助剤、帯電防止剤、各種過酸化物、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等である。

【0061】

これらの成分の具体的な添加量は、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステルの合計量 100 重量部に対して、合計で 100 重量部を超えない範囲である。

本発明においては、ポリアミドが連続相を形成し、ポリフェニレンエーテル及びポリエステルが分散相を形成していることが好ましい。代表例の透過型顕微鏡写真を図 1 に示す。ポリアミド中にポリエステルが分散することで、理由は定かではないが優れた表面外観を有するようになる。

また、本発明において、導電性炭素系フィラーは、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステルのいずれの相に存在しても構わないが、中でも、ポリエステル相に少量でも存在していることが好ましい。ポリエステル相に少量でも導電性炭素系フィラーが存在することにより、導電性が向上する。ポリエステル相に導電性炭素系フィラーが存在することは、透過型電子顕微鏡を用いて確認できる。例えば、樹脂組成物のベレットまたは成形品から、小片を切り取り、ウルトラミクロトームを使用して超薄切片を作成し、表面を塩化ルテニウム、四酸化オスミウム、リンタングステン酸等で染色し、透過型電子顕微鏡で、50,000 倍程度で観察することで確認できる。

【0062】

本発明の組成物を得るための具体的な加工機械としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー等が挙げられるが、中でも二軸押出機が好ましく、特に、上流側供給口と 1 カ所以上の下流側供給口を備えたスクリュウ直径 25 mm 以上で L/D が 30 以上の二軸押出機が好ましく、スクリュウ直径 45 mm 以上で L/D が 30 以上の二軸押出機が最も好ましい。

この際の加工機械のシリンダー設定温度は特に限定されるものではなく、通常 240 ~ 360 °C の中から好適な組成物が得られる条件を任意に選ぶことができる。

このようにして得られる本発明の組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形により各種部品の成形体として成形できる。

【0063】

これら各種部品としては、例えばリレーブロック材料等に代表されるオートバイ・自動車の電装部品、IC トレイ材料、各種ディスクプレーヤー等のシャーシー、キャビネット等の電気・電子部品、各種コンピューターおよびその周辺機器等の OA 部品や機械部品、さらにはオートバイのカウ、自動車のバンパー・フェンダー・ドアパネル・各種モ

ール・エンブレム・アウトドアハンドル・ドアミラーハウジング・ホイールキャップ・ルーフレール及びそのステイ材・スポイラー等に代表される外装品や、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、トリム等に代表される内装部品等に好適に使用できる。

【実施例】

【0064】

以下、本発明を実施例及び比較例により、更に詳細に説明するが、本発明はこの実施例に示されたものに限定されるものではない。

(使用した原料)

(1) ポリアミド6, 6 (以下、PA66と略記)

商品名: レオナ1200-011 (旭化成ケミカルズ社製)

(2) ポリエチレンテレフタレート (以下、PETと略記)

商品名: NEH2050 (ユニチカ社製)

(3) ポリブチレンテレフタレート (以下、PBTと略記)

商品名: ジュラネックス2002 (ポリプラスチック社製)

(4) ポリフェニレンエーテル (以下、PPEと略記)

ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)

還元粘度: 0.52 dl/g、(0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)

【0065】

(5) 導電性炭素系フィラー

(5-1) 導電性カーボンブラック (以下、KBと略記)

商品名: ケッチェンブラックEC-600JD (ケッチェンブラックインターナショナル社製)

DBP吸油量: 495 ml/100 g (ASTM D2414)

(5-2) カーボンフィブリル

ポリアミド66/カーボンフィブリルマスターペレット (以下、PA/CNT-MBと略記)

商品名: Polyamide 66 with FibrilTM Nanotubes RMB4620-00: カーボンフィブリル量20% (ハイペリオン社製)

カーボンフィブリルの繊維径: 10 nm

【0066】

(6) ブロック共重合体

(6-1) ポリスチレン-水素添加ポリブタジエン-ポリスチレン (以下、SEBS-1と略記)

商品名: クレイトンG1651 (クレイトンポリマー社製)

(6-2) ポリスチレン-水素添加ポリブタジエン-ポリスチレン (以下、SEBS-2と略記)

商品名: タフテックH1081 (旭化成ケミカルズ社製)

(7) 相溶化剤

(7-1) 無水マレイン酸 (日本油脂社製)

(8) ウォラストナイト

(8-1) ウォラストナイト

商品名: NYGLOS5 (NYCO社製)

平均繊維径: 5 μ m

アスペクト比: 13

【0067】

(評価方法)

以下に、導電性(体積抵抗率)、表面光沢、流動性の評価方法について述べる。

<体積抵抗率>

得られた樹脂組成物ペレットを、東芝IS-80EPN成形機(溶融樹脂温度290℃、金型温度を90℃に設定)を用いて、ダンベルバーとしてISO294の記載の如く成

形し、アルミ防湿袋中にて23℃で48時間静置した。この試験片をドライアイス／メタノール（約-60℃）中に20分間浸漬して冷却した後、長さ約70mmになるように両端を折り取って断面積10×4mmの破断面をもつ試験片を得た。この両端の破断面に銀塗料を塗布し乾燥した後、デジタル高抵抗／微少電流計[R8340A：アドバンテスト製]を用いて、250Vの印加電圧で両方の破断面間の体積抵抗を測定し、体積抵抗率を算出した。測定は5個の異なる試験片に対して実施し、その加算平均をもって体積抵抗率とした。

<流動性(MFR)>

得られたペレットを水分約400ppmに調整し、ASTM D1238に従って、280℃、4.9MPaにおけるMFRを測定した。

<表面光沢>

東芝IS-80EPN成形機（熔融樹脂温度290℃、金型温度を90℃に設定）を用いて、90×50×2.5mmの平板成形片を成形した。成形条件は射出速度700mm/秒、保圧40MPa、射出+保圧時間10秒、冷却時間15秒とした。得られた平板成形片に蛍光灯を映し、その鮮映性を目視で観察した。蛍光灯がはっきりと見えるものを表面光沢有りとし、蛍光灯がぼやけているものを表面光沢無しとした。

【0068】

[実施例1～3、比較例1～3]

押出機上流側から1番目のバレルに上流側供給口、6番目のバレルに下流側供給口を有し、L/D（押出機のシリンダーの長さ／押出機のシリンダー径）=52（バレル数：13）の二軸押出機[ZSK-25：コペリオン社製（ドイツ）]を用いて、シリンダー温度270℃設定下で、スクリュウ回転数400rpm、吐出量10kg/hで、上流側供給口より90重量部のPA66を供給し、下流側供給口より10重量部のKBを供給して熔融混練し、ポリアミド／導電性カーボンブラックマスターペレット（以下、PA/KB-MBと略記）を作製した。また、上記二軸押出機を用いて、上流側供給口から下流側供給口の手前までを320℃、下流側供給口からダイまでを280℃に設定し、スクリュウ回転数300rpm、吐出量15kg/hで、表1記載の割合となるように、上流側供給口よりPPE、SEBS-1、SEBS-2、無水マレイン酸を供給し熔融混練した後、下流側供給口よりPA66、PA/KB-MB、PETまたはPBTを供給して、樹脂組成物ペレットを作製した。得られた樹脂組成物の流動性(MFR)、体積抵抗率、表面光沢を評価した。各物性値を組成と共に表1に併記し、体積抵抗率とMFRの関係を図2に示した。また、実施例2の組成物について透過型顕微鏡観察を行った。その写真を図1に示した。図1よりPPEとPETがそれぞれ独立して分散相を形成していることが確認できた。

PETまたはPBTを添加することにより、導電性を大幅に向上させることができ、表面光沢も優れることがわかる。

【0069】

[実施例4]

実施例1と同じ二軸押出機を用いて、上流側供給口から下流側供給口の手前までを320℃、下流側供給口からダイまでを280℃に設定し、スクリュウ回転数300rpm、吐出量15kg/hで、表2記載の割合となるように、上流側供給口よりPPE、SEBS-1、SEBS-2、無水マレイン酸を供給し熔融混練した後、下流側供給口よりPA66、PET、PA66/CNT-MBを供給して、樹脂組成物ペレットを作製した。得られた樹脂組成物の体積抵抗率を評価した。物性値を組成と共に表2に併記した。

【0070】

[実施例5～6]

組成を表2に記載したように変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物ペレットを作製した。得られた樹脂組成物の体積抵抗率を評価した。物性値を組成と共に表2に併記した。

【0071】

[実施例 7]

実施例 1 と同じ二軸押出機を用いて、シリンダー温度 270℃ 設定下で、スクリュー回転数 400 rpm、吐出量 10 kg/h で、上流側供給口より 90 重量部の PET を供給し、下流側供給口より 10 重量部の KB を供給して熔融混練し、ポリエステル/導電性カーボンブラックマスターペレット（以下、PET/KB-MB と略記）を作製した。また、上記二軸押出機を用いて、上流側供給口から下流側供給口の手前までを 320℃、下流側供給口からダイまでを 280℃ に設定し、スクリュー回転数 300 rpm、吐出量 15 kg/h で、表 3 記載の割合となるように、上流側供給口より PPE、SEBS-1、SEBS-2、無水マレイン酸を供給し熔融混練した後、下流側供給口より PA66、PET/KB-MB を供給して、樹脂組成物ペレットを作製した。得られた樹脂組成物の体積抵抗率を評価した。物性値を組成と共に表 3 に併記した。

【0072】

[実施例 8]

実施例 1 と同じ二軸押出機を用いて、シリンダー温度 270℃ 設定下で、スクリュー回転数 400 rpm、吐出量 10 kg/h で、上流側供給口より 50 重量部の PET と 40 重量部の PA66 を供給し、下流側供給口より 10 重量部の KB を供給して熔融混練し、ポリエステル/ポリアミド/導電性カーボンブラックマスターペレット（以下、PET/PA/KB-MB と略記）を作製した。また、上記二軸押出機を用いて、上流側供給口から下流側供給口の手前までを 320℃、下流側供給口からダイまでを 280℃ に設定し、スクリュー回転数 300 rpm、吐出量 15 kg/h で、表 3 記載の割合となるように、上流側供給口より PPE、SEBS-1、SEBS-2、無水マレイン酸を供給し熔融混練した後、下流側供給口より PA66、PET/PA/KB-MB を供給して、樹脂組成物ペレットを作製した。得られた樹脂組成物の体積抵抗率を評価した。物性値を組成と共に表 3 に併記した。

【0073】

[実施例 9～10、比較例 4]

押出機上流側から 1 番目のバレルに上流側供給口、6 番目のバレルに下流側第 1 供給口、9 番目のバレルに下流側第 2 供給口を有し、L/D（押出機のシリンダーの長さ/押出機のシリンダー径）= 52（バレル数：13）の二軸押出機 [ZSK-25：コペリオン社製（ドイツ）] を用いて、上流側供給口から下流側第 1 供給口の手前までを 320℃、下流側第 1 供給口からダイまでを 280℃ に設定し、スクリュー回転数 300 rpm、吐出量 15 kg/h で、表 3 記載の割合となるように、上流側供給口より PPE、SEBS-1、SEBS-2、無水マレイン酸を供給し熔融混練した後、下流側第 1 供給口より PA66、PET を供給した後、下流側第 2 供給口より KB を供給して、樹脂組成物ペレットを作製した。得られた樹脂組成物の体積抵抗率を評価した。物性値を組成と共に表 4 に併記した。

【0074】

[実施例 11]

実施例 9 と同じ二軸押出機を用いて、上流側供給口から下流側供給口の手前までを 320℃、下流側第 1 供給口からダイまでを 280℃ に設定し、スクリュー回転数 300 rpm、吐出量 15 kg/h で、表 3 記載の割合となるように、上流側供給口より PPE、SEBS-1、SEBS-2、無水マレイン酸を供給し熔融混練した後、下流側第 1 供給口より PA66、PA/KB-MB、PET を供給した後、下流側第 2 供給口よりウォラストナイトを供給して、樹脂組成物ペレットを作製した。得られた樹脂組成物の体積抵抗率を評価した。物性値を組成と共に表 4 に併記した。

【0075】

【表 1】

押出機の フィード箇所	樹脂成分	単位	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3
			樹脂組成					
上流側 供給口	PPE	重量部	35	35	35	35	35	35
	無水マレイン酸		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	SEBS-1		8	8	8	8	8	8
	SEBS-2		2	2	2	2	2	2
	PA66		40	38	36	30	28	28
下流側 供給口	PET						10	
	PBT						17	
	PA/KB-MB	15	17	19	15	17	17	
PPE,PA,PET(PBT)の合計100重量部に対する KB量(重量部)			1.7	1.9	2.2	1.7	1.9	1.9
測定結果								
体積抵抗率		Ω・cm	1×10 ¹³	3×10 ⁸	1×10 ⁵	9×10 ⁴	1×10 ⁴	8×10 ³
MFR		g/10分	30	28	24	31	30	35
表面光沢			なし	なし	なし	あり	あり	あり

【0076】

【表 2】

押出機の フィード箇所	樹脂成分	単位	実施例 4	実施例 5	実施例 6
上流側 供給口	PPE	重量部	35	35	35
	無水マレイン酸		0.3	0.3	0.3
	SEBS-1		8	8	8
	SEBS-2		2	2	2
	PA66		36.5	35	30.5
	PET		10	3	7.5
下流側 供給口	PA/KB-MB		17	17	
	PA/CNT-MB	8.5			
PPE,PA,PET の合計 100 重量部に対する KB または CNT 量 (重量部)			1.9	1.9	1.9
測定結果					
体積抵抗率			1×10^4	7×10^4	4×10^4
			$\Omega \cdot \text{cm}$		

【0077】

【表 3】

押出機の フィード箇所	樹脂成分	単位	実施例8		
			樹脂組成		
上流側 供給口	PPE	重量部	35	35	
	無水マレイン酸		0.3	0.3	
	SEBS-1		8	8	
	SEBS-2		2	2	
下流側 供給口	PA66		38	38	
	PET/KB-MB		17		
	PET/PA/KB-MB			17	
PPE,PA,PET の合計 100 重量部に対する KB 量 (重量部)			1.9	1.9	
測定結果					
体積抵抗率			$\Omega \cdot \text{cm}$	7×10^3	

【0078】

【表 4】

押出機の フィード箇所	樹脂成分	単位	樹脂組成				
			実施例9	実施例10	比較例4	実施例11	
上流側 供給口	PPE	重量部	35	35	35	35	
	MAH		0.3	0.3	0.3	0.3	
	SEBS-1		8	8	8	8	
	SEBS-2		2	2	2	2	
下流側第1 供給口	PA66		43.5	43.3	53.3	30	
	PET		10	10		10	
	PA/KB-MB					15	
下流側第2 供給口	KB		1.5	1.7	1.7		
	ウオラストナイト					17.5	
PPE,PA,PET の合計 100 重量部に対するKB量(重量部)			1.7	1.9	1.9	1.7	
測定結果							
体積抵抗率			1×10^5	3×10^4	7×10^5	8×10^3	
			$\Omega \cdot \text{cm}$				

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明の導電性樹脂組成物、および該導電性樹脂組成物からなる成形体は、電気・電子部品、OA 部品、車両部品、機械部品などの幅広い分野に使用することができ、とりわけ、静電塗装可能な自動車外装部品、特に、自動車フェンダーに好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

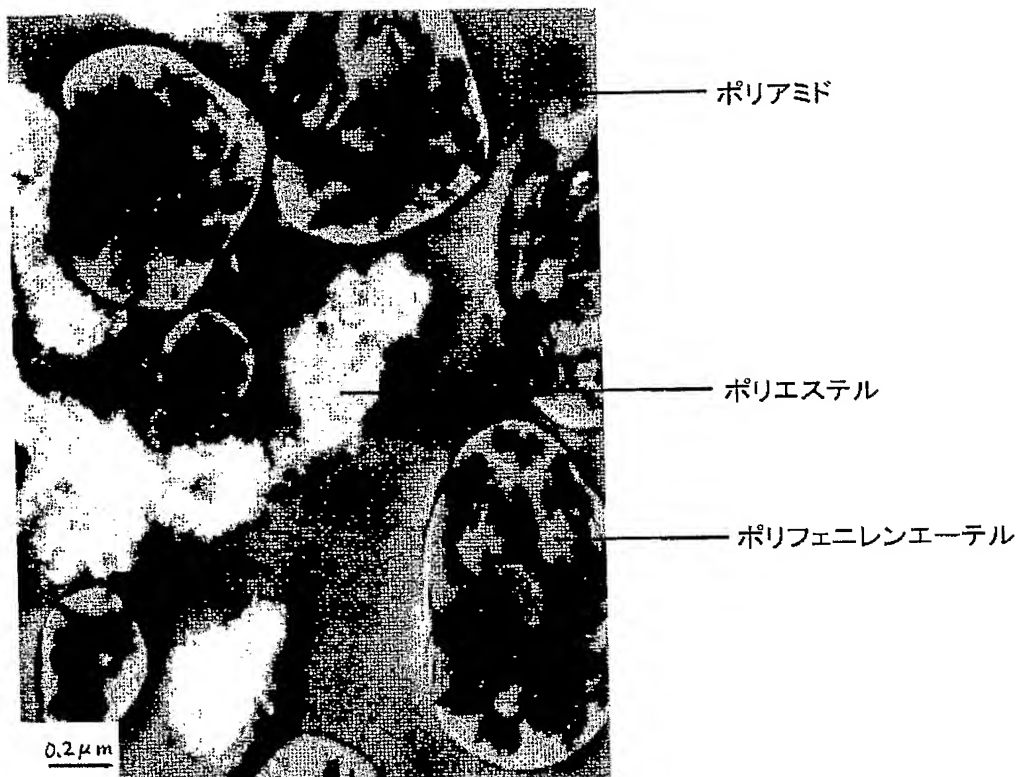
【0080】

【図 1】実施例 2 の透過型電子顕微鏡写真である。

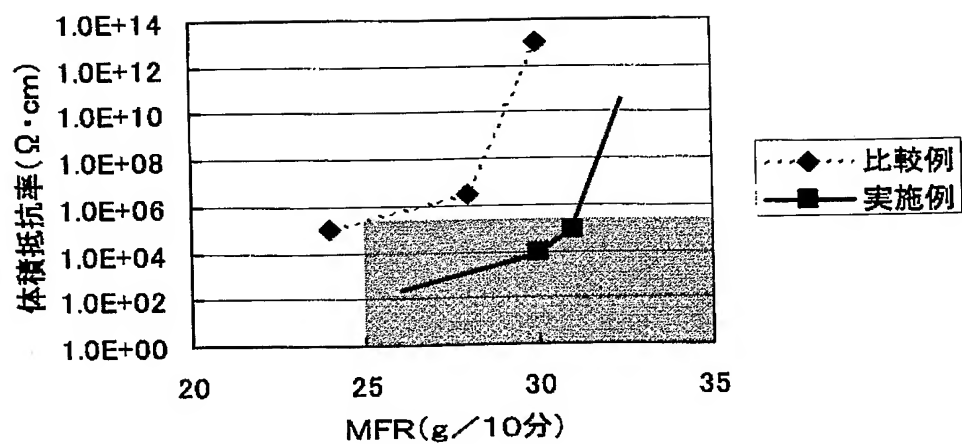
【図 2】実施例 1～2 および比較例 1～3 の組成物について、体積抵抗率と MFR の関係を示したグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】導電性炭素系フィラーの少ない添加量で優れた導電性を達成し、流動性に優れ、更に表面光沢に優れる樹脂組成物及び該樹脂組成物からなる成形体を提供すること。

【解決手段】ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル及び導電性炭素系フィラーからなることを特徴とする導電用樹脂組成物。

【選択図】選択図なし

特願 2 0 0 4 - 3 2 8 9 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社